Projet Programme Hückel

1) La méthode de Hückel

Il s'agit de la méthode de calcul moléculaire la plus simple. Dans sa version originelle, elle ne concerne que les électrons π des molécules planes, en premier lieu ceux des polyènes conjugués. Mais la méthode peut être élargie à tout système d'orbitales dès lors que l'on introduit une paramétrisation convenable pour caractériser des atomes dissemblables liés de façons variées.

a) Approximation orbitalaire:

L'approximation orbitalaire consiste à définir la fonction polyélectronique caractérisant un ensemble d'électrons à partir d'un produit (ou d'un déterminant) de fonctions ne caractérisant qu'un seul électron. On appelle "orbitales" ces fonctions monoélectroniques.

b) Approximation L.C.A.O.:

Les orbitales moléculaires (O.M.), Ψ, sont définies comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, ϕ_r : $\psi = \sum_r c_r \phi_r$. On supposera les orbitales atomiques (O.A.) connues. Les intégrales du type $H_{rr} = \int_{\infty} \phi_r \; H \; \phi_r \; dV = \langle \phi_r | H | \phi_r \rangle$ définissent alors l'énergie d'un électron lié à un atome quelque soit son environnement. On supposera que ϕ_r et H_{rr} sont caractéristiques de l'atome r et ne varient pas selon la façon dont cet atome est lié ou est chargé.

c) Méthode des variations, détermination des solutions E_i et c_r^i :

Trouver les O.M., c'est calculer les coefficients c_r de chaque orbitale atomique dans l'expression $\psi = \sum_r c_r\phi_r$ et c'est déterminer l'énergie orbitalaire associée*. On se sert de la méthode des variations:

Ecrivons l'équation de Schrödinger, H étant un hamiltonien monoélectronique, $\psi = \sum_r c_r\phi_r$ étant vecteur propre de H et E étant l'énergie (valeur propre associée à H):

$$H \sum_r c_r\phi_r = E \sum_r c_r\phi_r$$

Nous pouvons multiplier à gauche par ϕ_s et intégrer sur tout l'espace; soit

$$\int_\infty \phi_s H \sum_r c_r\phi_r \, dV = \int_\infty \phi_s E \sum_r c_r\phi_r \, dV$$

$$\sum_r c_r \langle\phi_s |H| \phi_r\rangle = \sum_r c_r E \langle\phi_s | \phi_r\rangle$$

$$\sum_r c_r (H_{rs} - ES_{rs}) = O$$

Ceci est une équation linéaire dont les inconnues sont les c_r, et dont les coefficients sont les termes** entre parenthèses $(H_{rs}-ES_{rs})$. Les termes H_{rs} et S_{rs} caractérisent un couplage entre deux O.A. (une liaison). Nous les supposerons paramétrés (voir paragraphe suivant).

---

* Résoudre l'équation de Schrödinger, équation aux valeurs propres, c'est trouver simultanément un vecteur propre et la valeur propre associée.

** Ces termes dépendent de E

Il y a autant d'équations de ce type qu'il y a de possibilités de choisir ϕ_S, c'est-à-dire N (nombre d'orbitales atomiques) d'où un système d'équations linéaires couplées: Ce système d'équations n'a de solution que lorsque les termes (H_{rs}-ES_{rs}) vérifient une relation particulière; d'où une condition sur E: le système est résolu lorsque le déterminant suivant,

$$| H_{rs}-ES_{rs} | = O$$

appelé **déterminant séculaire,** est nul. Dans ce déterminant les grandeurs interatomiques ($H_{rs}= <\phi_s |H |\phi_r>$ et $S_{rs}= <\phi_s | \phi_r>$) sont connues et E est inconnu. Avec les approximations Huckel, $S_{rs}= \delta_{rs}$ le déterminant s'écrit:

$$| H_{rs}-E | = O$$

Ce déterminant a pour taille N^2 (N étant le nombre d'orbitales atomiques mises en jeu). C'est l'équivalent d'une équation de degré N en E qui conduit à N solutions E_i; il y a donc N valeurs de E (i=1,N). Pour chaque valeur, E_i, le système d'équations linéaires et la condition de normalisation permettent de trouver les coefficients c_r^i (r indice l'orbitale atomique et i indice l'orbitale moléculaire) .

Résoudre l'équation séculaire, c'est diagonaliser la matrice (H_{rs}) . Si l'on diagonalise la matrice (H_{rs}) , les éléments diagonaux sont les différentes valeurs d'énergie

$$(H_{rs})\ \text{diag} =(E)$$

et les coefficients, c_r, des orbitales correspondent à la transformation de base qui a permis la diagonalisation. Un sousprogramme de diagonalisation vous donne donc les énergies (termes diagonaux) et les coefficients des orbitales (la matrice de diagonalisation).

Les approximations de la méthode de Hückel:

La méthode de Hückel consiste à attribuer des valeurs paramètrées aux intégrales du déterminant séculaire, H_{rs} et S_{rs}.

L'intégrale de recouvrement vaut 0 ou 1: $S_{rs} = \langle\phi_r|\phi_s\rangle = \delta_{rs}$ selon que les atomes sont liés ou ne le sont pas.

Cas des polyènes conjugués:

Le niveau d'énergie de référence est celui de l'orbitale 2p du carbone (Ce niveau est aussi noté α). $H_{rr} = \alpha = \langle\phi_r|H|\phi_r\rangle = 0$ On se réfère donc au système dans lequel les électrons sont déjà liés aux atomes de carbone mais sans qu'il n'y ait aucune intéraction entre eux (sans conjugaison).

L'unité d'énergie est l'énergie de la liaison π carbone-carbone (Cette énergie est aussi noté β). Elle a une valeur négative dans les autres unités d'énergie (rydberg, Hartree, eV...)

Dans le cas du système π d'un hydrocarbure insaturé conjugué, les termes H_{rs} sont donc 1 ou 0 suivant que les atomes r et s sont liés ou non.

$H_{rs} = \langle\phi_r|H|\phi_s\rangle = 1$ pour deux atomes de carbones liés.

$H_{rs} = \langle\phi_r|H|\phi_s\rangle = 0$ pour des orbitales non liées.

Cas des hétéroatomes (système π):

$H_{rr} = \langle\phi_r|H|\phi_r\rangle \neq 0$ pour une orbitale p d'un atome autre que le carbone (une valeur positive correspond à un atome plus électronégatif que le carbone; une valeur négative à un atome plus électropositif) (oxygène d'un C=O $H_{OO}=\alpha+2\beta$; fluor $H_{FF}=\alpha+3\beta$)

$H_{rs} = \langle\phi_r|H|\phi_s\rangle = x$ avec x supérieur à 1 pour une liaison plus forte que C=C et x inférieur à 1 dans le cas contraire ($H_{CF}= 0.7\beta$).

d) Bibliographie

J.L. Rivail, Eléments de Chimie Quantique à l'usage des chimistes. Ed. du CNRS 1989
L. Salem, The molecular Orbital Theory of Conjugated Systems Benjamin N.Y.1966

2) Programme à Réaliser.

Le programme doit permettre de définir le système moléculaire étudié; il doit donc comporter la lecture dans un fichier.

-du nombre d'orbitales atomiques du système

-du nombre d'électrons du système

-de l'occupation des orbitales si on s'interesse à autre chose qu'à l'état fondamental (un état chargé ou un état excité).

-des valeurs des intégrales H_{rs} .

Il doit diagonaliser la matrice H.

Le programme doit **imprimer le contenu des données avec les résultats (ouvrir un fichier formatté pour l'impression).**

Pour les résultats, vous ferez apparaître

- les niveaux des orbitales moléculaires et la valeur de l'énergie totale, $\sum_i \nu_i E_i$.

- Les tableaux des coefficients des O.M.

- La densité électronique sur le site r est $\sum_i \nu_i (c_i^r)^2$

avec ν_i = occupation de l'orbitale i.

- La charge nette sur les atomes

La charge est le nombre d'électrons de l'élément (1 par carbone si l'on ne considère que le système π, 2 pour un doublet d'électrons d'un hétéroatome conjugué — Ö) diminué de la densité d'électrons effectivement calculée.

- les indices de liaison entre atomes voisins $p_{rs} = \sum_i \nu_i c_i^r c_i^s$

Mettre les impressions de sortie dans un fichier que vous pourrez imprimer. Mettre également un rappel des données introduites dans ce fichier de sortie. Joignez un "mode d'emploi" contenant le descriptif des données requise dans le programme (nature des données et formats).

3) Applications:

Pour tester votre programme, il est conseillé d'imposer les données en choisissant un cas simple (éthylène ou allyle) puis de modifier votre programme de façon à introduire les données en lecture.

Calculer des systèmes que vous pouvez étudier sans l'aide d'ordinateur:
l'allyle (les états fondamentaux du radical, de l'anion et du cation) le butadiène (l'état fondamental et un état excité),le benzene, le naphtalène et le triméthylène méthane.
Calculer ensuite des systèmes plus compliqués: l'azulène et d'autres sytèmes de votre choix.

Dimensionner votre programme de façon qu'il soit exécutable sans nouvelle compilation pour des applications de tailles différentes.

4) exemple d'utilisation du diagonaliseur

Le sous-programme F02ABF

Ebauche du projet: exemple d'utilisation du diagonaliseur F02ABF.
Ce programme utilise des tableaux bidimensionnels; voici un exemple d'utilisation qui vous aidera à voir ce qui se passe dans le cas de l'allyle.

```
      PROGRAM DIAGO2
      PARAMETER(N=60)
      REAL*8 A(N,N),R(N),V(N,N),E(N)
      IA=3
      A(1,1)=0.
      A(2,2)=0.
      A(3,3)=0.
      A(1,2)=1.
      A(2,3)=1.
      A(1,3)=0.
      A(2,1)=A(1,2)
      A(3,2)=A(2,3)
      A(3,1)=A(1,3)
      CALL F02ABF(A,N,IA,R,V,N,E,IFAIL)
      WRITE(*,'(3F10.3)') (R(I),I=1,IA)
      DO 1 I=1,IA
1     WRITE(*,'(3F10.3)') (V(I,J),J=1,IA)

      END
```

La commande **xlf -c diago.f** fait la compilation du fichier **diago.f** . Si tout se passe bien, il apparaît dans votre catalogue un fichier diago.o. Pour faire l'édition de lien, utiliser la commande **xlf -o exe1 diago.o -lnag_sh -L/usr/local/nag** pour référencer la librairie nag. Pour des renseignements sur la librairie nag faire **sos nag**.